# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

63-077919

(43) Date of publication of application: 08.04.1988

(51) Int. CI.

CO8G 18/48

(21)Application number: 61-224139 (71)Applicant: TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing: 22.09.1986 (72)Inventor: AIKAWA KOJI

YAMADA YOSHIO HAYAMA MITSUAKI

# (54) LOW-HARDNESS POLYURETHANE ELASTOMER

# (57) Abstract:

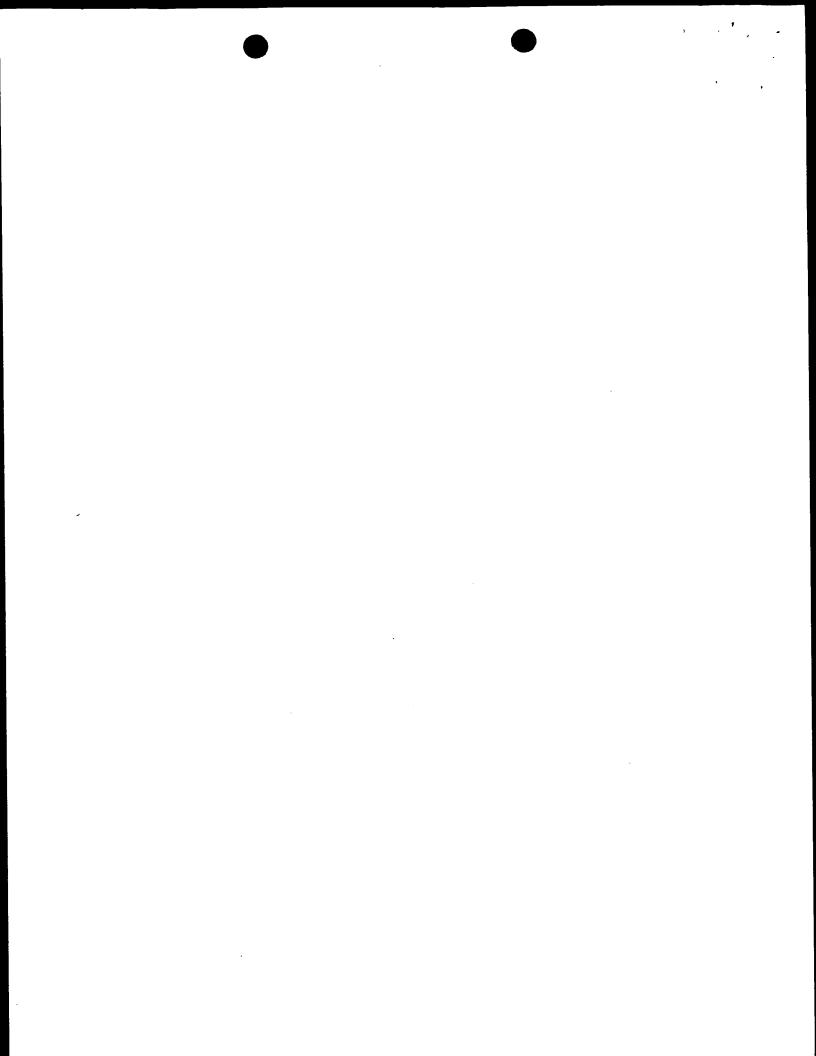
PURPOSE: To obtain a low-hardness polyurethane elastomer which does not bloom to the surface, by reaction molding a polyisocyanate with a polyol containing polyoxypropylene glycol.

CONSTITUTION: In a polyurethane elastomer obtained by reaction molding a polyisocyanate with a polyol and, optionally, a chain extender, an elastomer having a hardness (JIS-A) of 10W40, an intercrosslink molecular weight (Mo) of 5,000W40,000 and a hard segment (HS) content of 5W20wt% and obtained by using polyoxypropylene glycol as at least part of said polyol and performing said reaction at an NCO index in the range of 0.7W1.2. When the NCO index is in the range of 0.7W1.0, the surface of the obtained polyurethane elastomer has appropriate tackiness, so that it can be used in the production of a copying precision machine part such as a paper feed roll to utilize this tackiness.

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration Date of final disposal for application] [Patent number] [Date of registration] [Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection Date of extinction of right

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



# ⑲ 日本 圏 特 許 庁 (JP)

10 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-77919

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

每公開 昭和63年(1988) 4月8日

C 08 G 18/48

NEA

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

❷発明の名称

低硬度ポリウレタンエラストマー

②特 顧 昭61-224139

**營出** 願 昭61(1986)9月22日

⑫発 明 者 相 川

幸 司

兵庫県尼崎市武庫元町3丁目3番7-501

70発明者 山田

慶 男

大阪府高槻市南平台1丁目5-22

滋賀県大津市滋賀里1丁目1-4

の出 願 人 東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

②代 理 人 弁理士 田 村 巌

#### 明 加 春

# 1. 発明の名称

低硬度ポリウレタンエラストマー

### 2. 特許請求の範囲

- (1) ポリイソシアネート、ポリオール及び必要に応じ鎮伸長剤を反応、成形することにより得られるポリウレタンエラストマーにおいて、ポリオールの 1 部又は全部としてポリオキシブロビレングリコールを用い、NCOインデツクス0.7~1.2の範囲で反応を行つて得られる、硬度(JIS-A)が10~40、架構関分子量(Mc)が5000~40000、ハードセグメント(HS)が5~20重量%である低硬度ポリウレタンエラストマー。
- (2) N C O インデックスか0.7~1.0の範囲で反応 させる特許請求の範囲第1 項記載の低硬度ポリウ レタンエラストマー。
- 3、発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本税明はコピーマシン等のOA機器部品、アームレスト等の自動車内装品等の低硬度で且つ柔軟性を要求されるポリウレクンエラストマーに関する。

# (健康の技術)

従来の硬度(JIS-A) 10~40を有するポリウレタンは目的とする硬度に応じてポリウレタンエラストマーの硬度を低下させる可塑剤を所定量添加することにより得られていた。

しかし、これらのポリウレタンエラストマーは 長期間使用中、添加した可塑剤が表面にブルミングする可能性が大きい。このブルミングによって 生じる随短は以下の通りである。

- ①これらのポリウンタンエラストマーと接した精 密機械部品に運動器を与える。
- ②可塑剤がブルミングすることによってポリウレ タンエラストマー自体の硬度等の物性が変化する。

# 特開昭63-77919(2)

# (発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的はポリウレタンエラストマー表面への可塑剤のブルミングを生じることのない低硬度のポリウレタンエラストマーを提供することにある。

# (問題点を解決するための手段)

本発明はポリイソシアネート、ポリオール及び 必要に応じ傾伸長剤を反応、液形することにより 得られるポリウレタンエラストマーにおいて、ポ リオールの1部又は全部としてポリオキシブロビ レングリコールを用い、NCOインデックス0.7 ~1.2の範囲で反応を行つて得られる、硬度(JI S-A)が10~40、架積間分子量(Me)が5000~ 40000、ハードセグメント(HS)が5~20重量% である低硬度ポリウレタンエラストマーに係る。

本発明のポリウレタンエラストマーは公知のポ リウレタン製造用原料を混合、成形することによ つて得られる。即ち本発明のポリウレタンエラス

分子量400~10000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールが用いられるが、ただしポリオールとして、必ずポリオキシブロピレングリコール(PPG)が構成ポリオール中に含まれ材料に含まれずでいたとする。弾性を有するポリカイをを有するよりオールを行用することで得られる。このPPGと相称をポリオールではポリオールとしては、ポリエーテルコールではポリオーステル系ポリオールではポリオーステル系ポリオールではポリオールではポリオールではポリオールではポリオールがリカーのでは、ポリブチレンアジートポリオールでプリコールを開始所に用いたキーカブロラクトンを開始所に用いたキーカブロテクトンを開始所に用いたキーカブロテクトンを開始がに用いたキーカブロテクトンを開始が出る。

本発明においては、必要に応じて適当な銀伸長 剤の存在下に反応を行うことができる。 頻伸長期 としては、例えば分子量400以下の2~4官能性 のポリオール及び分子量400以下の1級又は2級 トマーはポリイソシアネート、ポリオール及び必要に応じ鉄伸長剤を反応、成形することにより得られる。

用いられるポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において公知のいかなるポリイソシアネートであつてよく、例えば、ヘキサノチレンツイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4.4°ージシクロヘキシルメタンジイソシアネート(2.4-TDI)、2.6-トリレンジイソシアネート(2.6-TDI)、4.4°ージフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、カーポツイミド変性MDI、ポリノチレンポリフェニルポリイソシアネート(PAPI)、オルトトルイジンジイソシアネート(TODI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などが挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。

本発明においてポリオールとしては2~3個の

の末端アミノ茶を有するジアミン類が挙げられる。 適当な鎮伸長剤としては例えば、

- (a) エチレングリコール、ジエチレングリコール、
  プロセレングリコール、ジプロセレングリコール、
  アタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、
  トリメチロールプロバン、ペンタエリスリトール、
  ソルヒトール、1,4ーシクロヘキサンジオール、
  1,4ーシクロヘキサンジメタノール、キシリレン
  グリコールなどのボリオール類
- (b) ヒドラツン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1.4ーシクロヘキサングアミン、フエニレンジアミン、キシリレングアミン、2.4ートリレンジアミン、4.4'ージアミノジフエニルメダン、3.3'ージクロルー4.4'ージアミノジフエニルメダン、1.4ージクロルー3.5ージアミノベンゼン、1,3ープロバンジオールジーバラアミノベンゾエート、ノチレンピスオルソクロルアニリン(MOCA)などのジア

3 > £

(c) エタノールアミン、 ジェタノールアミン、 トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類 (d) ハイドロキノン、 ピロガロール、 4:4°ーイソプロピリデンジフエノール、 アニリン及び上記のポリオール類、 ジアミン類、 アルカノールアミン類にプロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドを任意の順序で付加して得られる分子量400以下のポリオール類などが挙げられる。

が5000~40000の範囲であり、ハードセグメント (HS)が5~20重量%の低硬度ポリウレタンエラストマーである。Mcを更に詳細に定義すると以下の様になる。即ちWgのポリウレタン中に n 種の分岐を有するポリエステルポリオールがそれぞれば, wi, ---wi---wn g含まれ、ぞれぞれの官能拡散がfi, fi, ---fiであり、数平均分子量がMi, Mi, ---Mi---Mnであるとき、分岐の総数を n モルとすれば、

$$n = \sum_{j=1}^{n} \frac{\text{wi}}{\text{Mi}} \times (\text{fi} - 2)$$
 $(\text{ただし n} \ge 1, 2 < \text{fi} \le 4)$ 
従って、
 $M_{c} = \frac{W}{n}$ 
で表わされる。

この網目導入によって本発明のポリウレタンエラストマーは、弾力性、耐熱性が向上し、常時100℃近い雰囲気でも使用可能となる。Meが5000未満の場合、耐熱性は向上するが機械的強度が低下して材料の欠けを生じやすくなり、逆にMeが

した成形品を型よりはずし、約60~150℃で約30分~20時間ポストキュアーして、反応を終了する。

本発明のポリウレタンエラストマーはNCOインデックスが0.7~1.2の範囲で反応を行うことにより得られる。この比が0.7未満の場合、モールドへの成型品の粘着が激しく、また機械的物性強度も低いため、成型品を金型から取りはずすのは困難である。逆にこの比が1.2より大きい場合、材料の粘着性はないが、材料自体に粘りがなくなり欠けを生じやすく、このポリウレタンエラストマーの部品材料等への応用は期待出来ない。

尚、NCOインデックスが0.7~1.0の範囲の場合には得られるポリウレクンエラストマーの表面が適度な粘着性を帯び、この粘着性を利用した紙送りロール等のコピー精密機械部品へ応用が期待出来る。

本発明のポリウレタンエラストマーは硬皮 (JIS-A) 10~40を有し、架偽固分子盤(Mc)

40000を越える場合は耐熱性が低下すると共に硬度低下を生じる。特にポリオール成分がPPG単独系のポリウレタンエラストマーである場合、硬度低下は着しく硬度(JIS-A)が10より低くなる場合もある。

本発明のポリワレタンエラストマーにおいて HS(mt%)が5~20の範囲で硬度(JIS-A) 10~40を有するポリウレタンエラストマーとなる。 ここでいうハードセグメントは、ポリイソシアネ ートと傾伸長剤のことをいう。Wgのポリウレタ ン中にポリイソシアネート及び傾伸長剤が、それ ぞれ h<sub>1</sub>, h<sub>2</sub>, ---hi---hm g含まれていたとする とハードセグメント合計意量日は、

HS(wt%)が20を越えるとポリウレタンエラストマーの硬度(JISーA)は40より高くなり、逆にHS(wt%)が5未満になると硬度(JISーA)が10より低くなる。

本発明においては可塑剤を使用する必要はないが、勿論ポリウレタンエラストマー表面にブルミングしない程度で少量の可塑剤を用いることは差し支えない。

#### (発明の効果)

本効明のポリウレタンエラストマーは従来法に 比べ殆ど取いは全く可塑剤を使用しないため、ポ リウレタンエラストマー表面への可塑剤のブルミ ングを生じず、低硬度材料の要求される精密機器 分野等の広い分野に使用可能である。

また本発明ではNCOインデックス、即ちシステム原限のP液とR液の液比を変えるのみで、同じシステム原液から硬度10~40までの目的に応じた硬皮の材料を作ることができ、生産の効率化を

ポリオキシプロピレングリコール [ 旭硝子(株) 製、エクセノール540、分子量約2000、O H V 58.1 ] 1 当量に対し、M D I を10.55当量の割合で90℃、2 時間反応させN C O 含有量17.15%のプレポリマー3 を得た。

#### 参考例 4

ポリオキシブロビレングリコール [ 旭硝子(株) 製、エクセノール510、分子量約3829、〇HV 29.3] 1当量に対し、2,6-TDIを2当量の部 合で90℃、4時間反応をせNCO含有量1,95%の ブレポリマー4を得た。

# 比較例1

プレポリマー 1 (100部)を60でに加熱する。ポリカプロラクトンポリオール(プラクセル220) 63 部、ポリカプロラクトンポリオール(ダイセル化学工業(株)製、プラクセル320、分子量約2000、OHV84.15)50部、トリエチレンジアミン0.07 部を混合して得たR級を60でに関節する。

図ることが可能である。

### (実施例)

以下に参考例、実施例、比較例を挙げて説明する。 尚、部及び劣はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

#### 参考例 1

ポリオキシテトラノチレングリコール(三便化成工業(株)製、PTMG1000、分子量約1000、 OHV112.2)1当量に対し、2,6-TDIを2当量の割合で90℃、3時間反応させNCO含有量 8.11%のプレポリマー1を得た。

### 参考例 2

ポリカブロラクトンポリオール ( ゲイセル化学 工業(株)製、ブラクセルー220、分子景約2000、 OHV56.1 ] 1 当量に対し、MDIを10.55当量 の割合で90℃、1 時間反応をせNCO含有量 17.15%のブレポリマー2を得た。

#### 参考例 3

60℃に加熱されたプレポリマー1をR核に加え 混合撹拌し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に 注型して90℃のオープン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキエアーを行いHS (\*\*t%)≒12.1、硬度(JIS-A)≒55、Mc≒ 8520のポリウレタンエラストマーを得た。

### 比較例 2

カーボジイミド変性MDI(日本ボリウレタン工業(株)製、MTL、NCO含有量28.8%]100 部を30でに加熱する。ボリオキシブロピレングリコール[第一工業製薬(株)製、プロピラン333、 分子量3012、OHV55.88]800部、ボリオキシブロピレングリコール(第一工業製薬(株)製、K一 3532、分子量3025、OHV37.08]84部、トリエチレンジアミン0.3部を混合して得たR被を60で に餌節する。

30℃に加熱されたMTLをR接に加え混合機律 し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して

# 特開昭63-77919(5)

90でのオーブン中で硬化をせる時間後脱型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行い HS(et %) 与12.7、 Mc = 3940のポリウレタンエラストマーを得た。

#### 比較例3

カーボジイミド変性M D I (M T L) 100部を30 でに加熱する。ポリオキシブロピレングリコール (プロピラン333) 70部、ポリオキシプロピレング リコール(K - 3532) 882.7部、トリエチレンジア ミン0.3部を混合して得たR根を80でに調節する。

30℃に加熱されたMTLをR接に加え掘合操弁し脱気後、90℃に予熱しておいた全型に注型して90℃のオープン中で硬化させ 6 時間後駄型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行いHS(wt %) 与9.5、Mc与45300のポリウレタンエラストマーを得た。

#### 比較例 4

プレポリマー3(100部)を80℃に加熱する。ポ

60℃に加熱されたプレポリマー4をR被に加え 混合機枠し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に 注型して90℃のオープン中で硬化をせら時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアーを行いHS (\*\*t%)与4.8、Mc=12500のポリウレタンエラス トマーを得た。

# 実施例1

ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレツクス445) 100部、ポリオキシプロピレングリコール(K-3532) 30部、トリエチレンソアミン0.12 部の割合でR彼を餌製する(餌製したR彼のOHV35.0)。

イソシアネートインデックスを第1表の様に変化させるため、共に60℃に加熱したプレポリマー1と調製R液を第1表の所定の混合比で混合操作し、脱気後90℃に予黙しておいた金型に注型して90℃のオーブン中で硬化させ6時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアーを行いポリウレタンエラストマーを得た。

リオキシプロピレングリコール(K-3582) 58部、ポリオキシプロピレングリコール(第一工業製薬(株)製、ハイフレックス445、分子量4894、OHV34.39)160.2部、プチレングリコール11.4部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR液を60℃に開節する。

60℃に加熱されたプレポリマー 3 をR依に加え 混合機件し脱気後、90℃に子熱しておいた金型に 注型して90℃のオープン中で硬化させ 6 時間後脱型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行いHS (\*\*1%)与20.8、Mc与10000のポリウレタンエラス トマーを得た。

### 比較例 5

プレポリマー 4 (100部)を80でに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532) 4.3部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445) 87.5部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR被を60でに関節する。

ļ													
0.4	7	20	к	0127777 1.25 1.20 1.15 1.05 1.00 0.93 0.87 0.80 0.70 0.65	1,20	1,15	1.05	1.00	0.93	0.87	0.30	0.70	0,65
ブレポリャー1	⇒ ¥		-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	8
<b>X</b>	×	≃	髮	186	161	203	122	232	250	287	290	333	359
1S (ut%)	(at)	<u>@</u>		9.0	9.0 8.8 8.5 8.0 7.8	8.5	8.0	7.8	7.4	7.0	6.6	6.0	5.6
ç	ļ			9800	9660	9520	9260	9120	8930	9660 9520 9260 9120 8930 8760 8570 8290 8150	8570	8290	8150
											-		

| H

N C

絃

#### 実施例2

カーポジイミド変性M D I (M T L) 100部を30 でに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール (プロピラン333) 500部、ポリオキシプロピレン グリコール(K - 3532) 234.8部、トリエチレンジ アミン0.3部を混合して得たR接を60でに調節する

30℃に加熱されたMTLをR核に加え混合機枠 し脱気後、90℃に予熱しておいた金型に注型して 90℃のオープン中で硬化させ 6 時間後脱型し、次 いで 9 時間ポストキュアーを行いHS(wt%) = 12.0、Mc=5030のポリウレタンエラストマーを 得た。

#### 宴旅例3

カーボジイミド変性M D I (MTL) 100部を30 でに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール (プロピラン333) 80部、ポリオキシプロピレング リコール(K-3532) 887.6部、トリエチレンダア

(#t%)≒19.8、Mc≒10000のポリウングフェラス トマーを得た。

### 突施例5

プレポリマー 4 (100部)を80でに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレツクス445) 64.8部、プチレングリコール0.2部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR核を80℃に震節する。

60℃に加熱されたプレポリマー4をR核に加え 混合機神し脱気後、90℃に予禁しておいた金型に 注型して90℃のオープン中で硬化させ 6 時間後脱型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行い H S (\*L%)≒5.1、Mc≒12500のポリウレタンエラス トマーを得た。

### 実施例 6

カーポシイミド変性MDI(MTL) 100部を30 でに加熱する。ポリオキシブロピレングリコール (K-3532) 417部、ポリオキシブロピレングリコ ミン0.3瓶を混合して得たR放を60℃に調整する。

30℃に加熱されたMTLをR後に加え混合操作 し脱気後、90℃に子熱しておいた金型に注型して 90℃のオープン中で硬化させ 6 時間後脱型し、よ いで 9 時間ポストキュアーを行いHS(wt%)≒ 9.5、Mc≒39440のポリウレクンエラストマーを 切た。

#### 突施例 4

プレポリマー 3 (100部)を60℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K - 3532) 63.7部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス 445) 167.1部、プチレングリコール11部、トリエチレンジアミン0.05部を混合して得たR級を60℃に関節する。

60でに加熱されたプレポリマー3をR級に加え 混合操弁し脱気後、90でに予熱しておいた金型に 注型して90でのオープン中で硬化させ 6 時間後脱型し、次いで9時間ポストキュアーを行いHS

ール(ハイフレックス445) 815部、トリエチレン ジアミン0.3部を混合して得たR彼を60℃に調節 する。

30でに加熱されたMTLをR数に加え混合操作 し限気後、90でに予熱しておいた金型に注型して 90でのオープン中で硬化させ 6 時間後観型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行い HS (wt%) 与 8.8、Mc=9010のポリウレタンエラストマーを得た。

### 実施例?

プレポリマー 3 (100部)を60℃に加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532) 264.2 部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445) 348.5部、トリエチレンジアミン0.05 部を混合して得たR依を60℃に飼節する。

60でに加熱されたプレポリマー3をR検に加え 混合機弁し脱気後、90でに予熱しておいた金型に 性型して90でのオープン中で硬化させ 5 時間後限 型し、次いで 9 時間ポストキュアーを行いHS (ut%) ≒8.0、Mc≒10000のポリウレタンエラス トマーを得た。

#### 実施例8

プレポリマー 2 (100部)を60でに加熱する。ポリオキシプロピレングリコール(K-3532) 264.2 部、ポリオキシプロピレングリコール(ハイフレックス445) 348.5部、トリエチレンジアミン0.05 部を混合して得たR校を60でに調節する。

80でに加熱されたプレポリマー2をR級に加え 混合撹拌し脱気後、90でに予熱しておいた金型に 注型して90でのオーブン中で硬化させ6時間接脱型し、次いで9時間ポストキュアーを行いHS (wt%)≒8.0、Mc≒10000のポリウレクンエラス トマーを得た。

実施例及び比較例の成形物を1週間室温で養生後、その物性を JIS K 6301に準拠して測定した。引張り強さの測定にはB型を使用した。

第2表にNCOインデックス1.05における実施 例、比較例のシート物性結果を示した。第3表に 実施例1におけるNCOインデックスの変化によ るシート物性の変化を示した。

### 爭続 補正審

昭和 62 年 6 月 29 日

特許疗長官 政

1. 事件の表示



昭和61年特許順第224139号

2. 発明の名称

低硬皮ポリウレタンエラストマー

3. 袖正をする者

事件との関係 特許出顧人

(314) 東洋ゴム工業株式会社

4.代 理 人

〒580 大阪市北区首根崎1丁目2番8号

(8153) 弁理士 田 付

マルピル 電話 06 (385) 0170



62 6.30

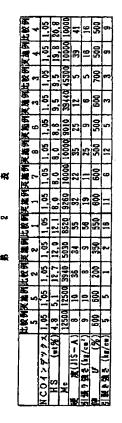
5. 独正命令の日付

自 発

- 6。 静正の対象
  - 明細書中「発明の詳細な説明」の項
- 7. 補正の内容
- (1) 明報書弟9頁第5行

[ポリエステルポリオール]を[ポリオール(破神長剤と してのポリオール成分を含む)]と訂正します。

· (以上)



		0.80 0.70 0.65	15 10 7	15 12 6	1400 1500 1600	20	大大大橋大	× 0-₹ 0	(H M)	
	1	0,93 0.87	24   20	77	1000 1200	11 8	÷	0		1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
報	選	1.00	ຂ	22	008	12	Wi.	0		東洋ゴム工業株式会社 弁理士 田 村 墓
တ	K	1.15 1.05	28 88	17 19	200 800	=======================================	M.	<b>о</b> О		
长		25 1.20	1 39	9 16	350 400	01 6		Н		は
		NCO127777 1.	* (Y-312-Y) (4	張り強さ(kg/cm*)	v (%) 3	報を独を (lg/cm)	ノート 表面の粘着性 製	大型の容易を	•	

÷		÷